N° d'ordre : 93 UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Yvan SCHWOB

Ingénieur I. C. T. — Licencié ès Sciences

1re THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DISSOCIATION THERMIQUE DES CARBONATES RHOMBOÉDRIQUES SIMPLES ET COMPLEXES DE CALCIUM, MAGNÉSIUM ET FER

2e THÈSE :

SUR L'HÉMIPERMÉABILITÉ A L'EAU DES MEMBRANES DE CELLULOSE RÉGÉNÉRÉE

Soutenues le 23 mai 1949 devant la Commission d'examen

MM. DUPOUY, *Président*,
CAPDECOMME, CATHALA } *Examinateurs.*

EDOUARD PRIVAT
Libraire-Editeur
14, RUE DES ARTS, 14
TOULOUSE

1950

Sur l'hémiperméabilité à l'eau des membranes de cellulose régénérée

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548911_0117

N° d'ordre : 93 UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Yvan SCHWOB
Ingénieur I. C. T. — Licencié ès Sciences

1re THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DISSOCIATION THERMIQUE DES CARBONATES RHOMBOÉDRIQUES SIMPLES ET COMPLEXES DE CALCIUM, MAGNÉSIUM ET FER

2e THÈSE :

SUR L'HÉMIPERMÉABILITÉ A L'EAU DES MEMBRANES DE CELLULOSE RÉGÉNÉRÉE

Soutenues le 23 mai 1949 devant la Commission d'examen

MM. DUPOUY, *Président*,
CAPDECOMME, CATHALA } *Examinateurs.*

EDOUARD PRIVAT
Libraire-Editeur
14, RUE DES ARTS, 14
TOULOUSE

1950

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ DES SCIENCES

PERSONNEL

MM. DUPOUY ..... Doyen.
CAPDECOMME ..... Assesseur.

Honorariat

MM. DELTHEIL ..... Recteur honoraire, Doyen honoraire.
DOP ..... Doyen honoraire, Professeur honoraire.
JACOB ..... Professeur honoraire.
BOUASSE ..... » »
SOURISSEAU ..... » »
CLARENS ..... » »
CAMICHEL ..... » »
MENGAUD ..... » »

Professeurs

MM. ROY ..... Mécanique rat. et appl., Corresp. de l'Institut.
DELTHEIL ..... Calcul différentiel et intégral.
VANDEL ..... Zoologie.
CATHALA ..... Chimie-Physique et électrochimie.
MIGNONAC ..... Chimie générale.
DESPAX ..... Zoologie appliquée et Hydrobiologie.
ESCANDE ..... Mécanique des fluides.
JACQUES ..... Mathématiques générales.
DUPOUY ..... Physique, Corresp. de l'Institut.
PICHOT ..... Physique.
GAUSSEN ..... Botanique.
CASTÉRAS ..... Géologie.
BEDOS ..... Chimie.
CHALAUD ..... Botanique agricole.
CAPDECOMME ..... Minéralogie.
DUPIN ..... Electrotechnique.
TEISSIÉ-SOLIER ..... »

Professeurs sans chaire

MM. NOUVEL ..... Zoologie.
GALLAIS ..... Chimie.
MORQUER ..... Botanique.

Maîtres de conférences

MM. BRUSSET ..... Chimie.
RIVALS ..... Agriculture.
COMBES ..... Mathématiques.
LESBRE ..... Chimie.
FERT ..... Physique.
BLAIZOT ..... Physiologie.
DURAND E. ..... Physique.

Chargé de cours

M. PALOQUE ..... Astronomie.

Chargé de conférences

M. DURAND G. ..... Astronomie.

Secrétariat

M. ARGILAS ..... Secrétaire.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

INTRODUCTION

On admet généralement, pour les besoins des démonstrations thermodynamiques, l'existence de parois sélectivement perméables à un constituant donné.

Pratiquement, on n'a pu réaliser qu'un petit nombre de membranes postulées par la théorie, et la plupart d'entre elles sont loin de présenter une parfaite hémiperméabilité.

A la suite des expériences fondamentales décrites ci-dessous, j'ai été amené à examiner à ce point de vue les membranes de cellulose régénérée, ou cellophanes du commerce.

EXPERIENCES FONDAMENTALES

1. — Lorsque l'on introduit de *l'eau* dans un cristallisoir hermétiquement recouvert d'une pellicule de cellophane, et que l'on abandonne ce récipient pendant quelques semaines, on constate que le niveau du liquide s'abaisse lentement et régulièrement en fonction du temps, et que, progressivement, il naît une dépression dans l'enceinte, provoquant une déformation sensible de la membrane : *l'eau s'évapore à travers la pellicule sans que l'air ambiant ne vienne combler le vide créé par son départ* (1).

Tout se passe comme si la membrane de cellulose constituait une paroi perméable à la vapeur d'eau, mais imperméable aux gaz atmosphériques : azote, oxygène, gaz carbonique, etc...

2. — Si l'on remplace dans l'expérience précédente l'eau par un liquide organique, tel que le *benzène* ou *l'alcool* éthylique par exemple, on constate, contrairement au cas précédent, que le niveau du liquide reste invariable au cours

(1) Cette remarque m'a été suggérée par l'observation de pots de confiture fermés à la cellophane et abandonnés pendant quelques mois. La dépression qui se maintient dans l'enceinte est parfois si importante que la pellicule éclate au contact d'un objet pointu.

du temps. Les vapeurs de benzène ou d'alcool, dont l'odeur demeure d'ailleurs imperceptible à l'extérieur du récipient, ne diffusent pas à travers la cellophane.

3. — Introduisons maintenant dans le cristallisoir un *mélange d'eau et d'alcool* dont nous avons préalablement déterminé le titre. On constate, comme dans l'expérience 1, un abaissement progressif du niveau du liquide en fonction du temps, tandis que la membrane s'incurve vers le bas; une analyse du mélange retiré après quelque temps indique son enrichissement en alcool, et la comparaison des volumes, initial et final, montre que la quasi-totalité de l'alcool est restée dans l'enceinte au cours de l'expérience.

La membrane de cellulose, imperméable aux gaz atmosphériques ainsi qu'aux vapeurs alcooliques, s'est laissée traverser par la valeur d'eau seulement; elle a joué le rôle d'une véritable paroi semiperméable à la vapeur d'eau et a permis la séparation partielle des constituants du mélange eau-alcool par *évaporation sélective de l'eau.*

Ces curieuses expériences faites sur la cellophane m'ont amené à rechercher dans quelles conditions la membrane de cellulose pouvait servir de filtre de séparation dans une méthode générale d'élimination de l'eau des substances.

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude théorique des propriétés de la cellulose et des membranes cellulosiques régénérées; elle m'a conduit à une hypothèse sur le mécanisme de la diffusion sélective de l'eau à travers cette substance.

Les essais réalisés à la suite de cette étude sont décrits dans le deuxième chapitre. On y trouvera notamment la description d'une méthode générale d'élimination de l'eau des substances volatiles, basée sur l'emploi de corps hydrophiles comme parois de séparation, ainsi que diverses applications : résolution de quelques azéotropes aqueux, déshydratation d'émulsions aqueuses, etc...

Des expériences ébulliométriques particulièrement originales ont pu être effectuées grâce à cette méthode.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Toulouse. Je remercie M. le professeur Capdecomme pour l'intérêt qu'il a porté à mon étude et pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Jean Gall, Directeur de la Société des Produits Azotés, qui m'a aidé et encouragé dès le début de mes essais.

Je remercie également la Direction des Établissements Nicolas qui a mis à ma disposition leur Laboratoire œnologique de Charenton, dans lequel de nombreux essais de concentrations de vins ont pu être suivis.

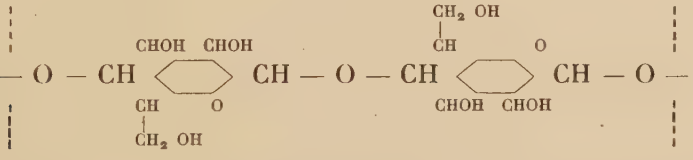
I. — ÉTUDE THÉORIQUE

La cellulose naturelle.
Constitution et propriétés générales.

La cellulose constitue la matière essentielle des membranes des cellules végétales. C'est un polyose supérieur correspondant à la formule globale suivante :

$$\left[(C_6 H_{10} O_5)_n H_2 O\right]_m \qquad (I)$$

L'étude aux rayons X des fibres végétales a permis de faire, ces dernières années, d'importants progrès dans la détermination de sa structure. On sait aujourd'hui que la cellulose, considérée pendant longtemps comme une substance amorphe, possède une structure cristalline bien définie; la cristallite élémentaire des fibres cellulosiques appartient au système quadratique; elle est formée de 30 à 40 groupements de *cellobiose* de formule suivante :



reliés entre eux par l'intermédiaire des atomes d'oxygène, les liaisons terminales étant saturées par les éléments d'une molécule d'eau.

La molécule de cellulose comporte 40 à 50 cristallites élémentaires [1]. Dans la formule 1 on a par conséquent :

$$n = 30 \text{ à } 40 \qquad m = 40 \text{ à } 50.$$

La cellulose pure est une substance *hygroscopique :* sèche, elle attire l'humidité dans une proportion allant de 6 à 12 %. L'hydratation s'accompagne d'un effet thermique positif; elle a d'autre part pour résultat de *gonfler* la maille [2].

L'action des alcalis concentrés provoque une contraction importante des fibres : c'est le phénomène bien connu de la mercerisation. L'étude röntgenographique de la *cellulose mercerisée* montre que le traitement par les alcalis a pour résultat une distorsion et un nouvel arrangement des éléments dans la maille. On a également remarqué que la mercerisation faisait apparaître dans le Faeserdiagramme de la cellulose un anneau amorphe indiquant la formation d'un composé nouveau non cristallisé, mal connu jusqu'ici [2].

La cellulose est *insoluble* dans les *solvants organiques* habituels. Seules certaines solutions minérales, telles que la *liqueur cupro-ammoniacale* ou le chlorure de zinc en solution chlorhydrique peuvent en dissoudre une certaine proportion. Le *sulfure de carbone* dissout le dérivé sodé de la cellulose, ou alcali-cellulose, en donnant un *xantate* :

$$S = C \begin{matrix} /\,S\,Na \\ \\ \backslash\,O[R] \end{matrix}$$

Les solutions diluées de ce xantate conduisent, par évaporation du solvant, à un gel consistant que l'on peut laisser mûrir et ensuite filer ou couler : on obtient alors la *viscose* ou cellulose régénérée.

Constitution et proprietes de la cellulose régénérée.

La viscose se présente comme une masse incolore ayant les caractères généraux de la cellulose naturelle. Les diagrammes de rayons X de la viscose montrent qu'elle possède la structure de la cellulose mercerisée : c'est-à-dire, un réseau quadratique distordu superposé à une substance amorphe.

Anhydre, la viscose est avide d'eau; son hydratation provoque le *gonflement* bien connu de la cellulose. Au point de vue thermodynamique, on peut admettre que l'hydratation correspond au déplacement d'un équilibre bivariant; on peut, en effet, considérer le produit hydraté comme une phase unique à proportion d'eau continûment variable, ou encore comme une

solution de cellulose hydratée dans la cellulose anhydre : dans les deux cas, la déshydratation fait naître un équilibre comportant deux constituants indépendants (cellulose et eau par exemple) répartis en deux phases (solide et gazeuse). Le degré d'hydratation du produit dépend à la fois de la température et de la pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère ambiante. C'est le propre d'une substance *hygrométrique*.

La cellophane.

Lorsque l'on coule la viscose en feuille mince on obtient la *cellophane* [**3**]. Les pellicules courantes du commerce ont 2/100e de m/m. d'épaisseur; on réalise des pellicules plus épaisses : de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur. La cellophane contient une certaine proportion de glycérine, dont le rôle est de lui donner plus de souplesse.

La cellophane est une substance bien homogène; au microscope polarisant, elle présente les caractères d'une lame mince biréfringente, dont les directions privilégiées sont respectivement parallèles et perpendiculaires au sens de l'étirement [**4**].

Généralement utilisée comme emballage, la cellophane sert aussi en ultrafiltration [**5**] : elle permet de filtrer l'eau avec une vitesse de l'ordre de 1 centimètre cube par décimètre carré et par heure, à pression ordinaire. Insoluble dans les liquides organiques, elle est imperméable aux solutions aqueuses concentrées de ceux-ci; le degré de perméabilité est en rapport avec son état de gonflement : les solutions aqueuses diluées des substances organiques diffusent d'autant plus facilement qu'elles gonflent davantage la pellicule.

Dans l'eau, la pellicule se dilate considérablement : son épaisseur passe par exemple de 0,047 à 0,098 m/m., tandis que dans l'alcool à 96° [**6**] elle ne s'accroît que de 0,003 m/m. Le gonflement est également fonction de la température : à 100°, l'augmentation d'épaisseur dans l'eau est moindre qu'à 25°.

Le gonflement de la cellophane est dû à l'introduction de molécules d'eau entre les cristallites sans modification de la structure de la maille; jusqu'à une proportion d'eau de l'ordre de 25 %, le gel hydrocellulosique ne contient pas d'eau à l'état libre; cependant au delà de cette teneur, l'anneau diffus caractéristique de l'eau libre apparaît sur les diagrammes de rayons X.

Hypothèse sur la perméabilité préférentielle a la vapeur d'eau des membranes cellulosiques.

Nous avons vu que la cellophane constituait une substance homogène, insoluble dans les liquides organiques neutres et sans affinité pour eux. Il est naturel qu'elle soit imperméable à leurs vapeurs. Par contre, elle possède une affinité très nette pour l'eau avec laquelle elle peut entrer en véritable combinaison. Le degré d'hydratation de la viscose dépend, comme nous l'avons vu, de la température et du taux d'humidité de l'atmosphère ambiante. Si donc une membrane de cette substance limite deux phases gazeuses inégalement humides, il naît en son sein un déséquilibre engendrant la migration des molécules d'eau d'une de ses faces vers l'autre : la diffusion de l'eau à travers ces membranes s'effectuerait donc par le jeu d'une migration moléculaire au sein d'un gel hydrophile.

Si cette explication de la perméabilité préférentielle de la cellophane pour la vapeur d'eau est exacte, toute membrane constituée d'une substance à propriétés hygrométriques analogues doit constituer une paroi semiperméable du même type. C'est effectivement ce que l'expérience m'a confirmé : un papier durci à la gélatine laisse diffuser la vapeur d'eau alors qu'il constitue un véritable écran pour les vapeurs organiques et gaz atmosphériques; il en est de même pour les papiers traités au silicate de soude ou de potasse et exposés au durcissement à l'air.

Ces considérations nous permettent d'énoncer la propriété suivante : *toute substance normalement étanche aux gaz, mais*

possédant pour l'eau une affinité spécifique tel qu'un gel hydrophile par exemple, peut donner des membranes sélectivement perméables à la vapeur d'eau.

Cellophane et parois osmotiques.

On sait la place toute particulière que tiennent les membranes semiperméables dans les théories et expériences osmotiques. Les membranes généralement utilisées dans ces expériences sont de nature *physique :* filtres à mailles très tenues, perméables aux molécules de faible dimension mais arrêtant les grosses molécules, telle la vessie de porc ou les parois classiques au ferro-cyanure de cuivre. Les séparations de constituant à l'aide de parois poreuses de ce genre sont basées sur la loi de Graham. Citons le procédé Soemmering [7] de concentration de l'alcool par la vessie de porc et le procédé Urbain [8] de fabrication de l'alcool absolu par atmolyse.

Contrairement à ces parois, la cellophane constitue un filtre de nature *chimique;* sa perméabilité à la vapeur d'eau vient de son affinité particulière pour l'eau; il est, en effet, impossible d'admettre l'existence d'une paroi physiquement poreuse se laissant traverser par les molécules d'eau, mais arrêtant les molécules d'hydrogène par exemple, de dimension pourtant considérablement plus faible, sans voir dans le phénomène de la diffusion le résultat d'un processus chimique mettant en œuvre un véritable composé intermédiaire. On comprend aisément qu'une membrane de ce type, contrairement aux parois mécaniques, puisse être d'une sélectivité parfaite, et permette de réaliser, avec des rendements très élevés, des séparations de mélanges aqueux tels que les azéotropes alcooliques par exemple.

La cellophane constitue pour la vapeur d'eau une paroi de séparation analogue à la feuille de platine pour l'hydrogène ou aux feuilles de caoutchouc pour certains solvants chlorés [9].

Cellophane et membranes cellulosiques végétales.

Il est bien connu que la membrane des cellules végétales est imperméable aux gaz atmosphériques lorsqu'elle est parfaitement sèche, mais présente une certaine perméabilité à la vapeur d'eau; humide, elle se laisse cependant traverser par tous les gaz. Rappelons l'expérience classique de Becquerel : un tube de verre est obturé à une de ses extrémités par un tissu végétal sec; rempli de mercure, ce tube peut servir de colonne barométrique, la membrane étant imperméable à l'air. Dès que l'on humecte le tissu, le mercure descend dans le tube par suite de la diffusion de l'air à travers la membrane [**10**].

La cellophane possède des propriétés analogues; humide, elle laisse diffuser lentement tous les gaz solubles dans l'eau, et les gaz fortement comprimés la traversent rapidement [**11**]. Ce n'est que lorsqu'elle est sèche, qu'elle arrête les vapeurs d'alcool par exemple.

Ce fait est naturellement lié à la présence d'eau libre au sein du gel hydrocellulosique. La sélectivité de la membrane sera d'autant plus parfaite que sa teneur en eau libre sera plus faible.

II. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

INTRODUCTION

Les propriétés générales connues de la membrane de cellulose nous ont permis de donner une explication qualitative satisfaisante des phénomènes de perméabilité sélective observées avec ces membranes. Il importe maintenant de définir par des mesures, les conditions précises de leur utilisation comme parois de séparation.

D'après les données précédentes, nous pouvons immédiatement en fixer une condition fondamentale : celle d'être dans son *état de gonflement minimum*. La membrane humide, c'est-à-dire contenant, outre l'eau de constitution chimiquement liée, une certaine proportion d'eau à l'état libre, laisse diffuser tous les gaz solubles dans l'eau. Nous remarquerons que, d'une manière générale, les gaz autres que la vapeur d'eau ne traversent la pellicule, même humide, que par l'intermédiaire de leurs solutions aqueuses.

Il en résulte que la membrane peut être utilisée comme filtre semiperméable :

1° *en phase gazeuse :* la pellicule étant au contact de deux atmosphères inégalement humides. C'est le cas général.

2° *en contact direct avec un liquide :* à la condition que le liquide soit suffisamment pauvre en eau pour ne pas provoquer le gonflement.

3° *entre deux liquides :* pourvu qu'aucun des deux ne gonfle la pellicule; elle permettra de réaliser des échanges osmotiques de molécules d'eau de l'un vers l'autre.

Seuls les deux premiers cas seront étudiés ici.

A. — LA MEMBRANE EST UTILISÉE EN PHASE GAZEUSE

Les expériences réalisées sur la cellophane ont eu pour but la mise au point d'une méthode générale de séparation de la vapeur d'eau des mélanges gazeux. J'ai toujours opéré sur des pellicules d'environ 0,02 mm. d'épaisseur, les seules que l'on trouve couramment dans le commerce. Cette étude comporte :

1° la détermination des coefficients de diffusion d'un certain nombre de corps,

2° l'étude de la diffusion de la vapeur d'eau,

3° les applications de la membrane en phase gazeuse.

Le chapitre se termine par une généralisation de la méthode décrite à d'autres membranes hydrophiles.

1. — Étude comparée de la vitesse de diffusion de quelques vapeurs à travers la cellophane.

Une étude récente de la vitesse de diffusion de quelques composés à travers des papiers et pellicules habituellement utilisés comme emballages [**12**], a permis de mettre en évidence une perméabilité préférentielle des membranes à base de cellulose pour la vapeur d'eau; c'est ainsi que l'eau abandonnée dans une enceinte formée par un papier acéto-cellulosique s'évaporerait plus de 350 fois plus vite que l'acétate d'éthyle placé dans les mêmes conditions.

Pour étudier la diffusion des gaz à travers la cellophane, j'ai opéré de la manière suivante : un même volume de divers liquides volatiles neutres est introduit dans des cristallisoirs identiques; ces cristallisoirs sont hermétiquement fermés par une pellicule de celulose régénérée préalablement lavée et séchée de manière à la débarrasser de la glycérine qu'elle contient et qui modifierait de façon sensible ses propriétés hygrométriques. Les joints sont soigneusement paraffinés. Abandonnés côte à côte, ces récipients sont pesés au bout de 24, puis 48 heures; à titre de témoins, un cristallisoir ouvert,

contenant de l'eau a été abandonné et pesé en même temps. La surface des cristallisoirs étant de 42,4 cm², j'ai noté les pertes de poids suivantes pour l'eau, l'alcool éthylique, l'éther, le toluène et l'acétate d'amyle.

Tableau I

Substance diffusante		Perte après 24 h. (en gr.)	Perte après 48 h. (en gr.)
eau (sans membrane témoin)		6,102	12,215
eau	avec membrane	1,631	3,304
alcool éthylique		0,032	0,068
éther sulfurique		0,017	0,035
toluène		0,006	0,011
acétate d'amyle		0,026	0,048

On voit que l'eau diffuse avec une vitesse considérablement plus grande que les liquides organiques; les rapports entre les pertes subies par les liquides organiques et l'eau s'établissent ainsi au bout de 24 heures :

alcool éthylique	2,0 %
éther sulfurique	1,1 %
toluène	0,3 %
acétate d'amyle	1,5 %

Remarques.

1° Dans les expériences effectuées sur des liquides autres que l'eau, il se produit souvent des condensations sur la paroi intérieure de la membrane par suite de variation de température de l'atmosphère ambiante. Ces phénomènes ne troublent pas de façon sensible les mesures de pertes de poids.

2° Les tensions de la membrane sont préjudiciables à ses qualités d'hémiperméabilité; il n'est pas indiqué par exemple

d'appliquer la membrane humide sur le cristallisoir et de la laisser se contracter en séchant.

Voici à titre d'exemple, les pertes notées pour deux récipients contenant de l'alcool éthylique, l'un étant fermé par une membrane lâche, l'autre une membrane fortement tendue :

Tableau II

Poids d'alcool perdu	après 24 h. (gr.)	après 48 h. (gr.)
membrane lâche	0,019	0,040
membrane tendue	0,053	0,112

Ce phénomène s'explique par le fait que la perméabilité capillaire normalement très faible pour la cellophane [**6**], peut devenir appréciable lorsque la membrane est fortement tendue. On aura toujours soin d'éviter toute tension de la pellicule dans les expériences d'hémiperméabilité.

2. — Étude de la diffusion de la vapeur d'eau.

La vitesse de diffusion de la vapeur d'eau à travers la cellophane dépend de plusieurs facteurs :

— température,
— surface de la membrane,
— épaisseur de la membrane ou nombre de pellicules traversées,
— conditions d'aération au contact de la pellicule,

J'ai étudié successivement l'influence de ces divers facteurs sur la vitesse d'évaporation de l'eau à travers la cellophane.

— état hygrométrique de l'air ambiant.

a) *INFLUENCE DE LA SURFACE.* — Plusieurs cristallisoirs de tailles différentes contenant de l'eau distillée, ont été hermétiquement fermés avec une feuille de cellophane et abandonnés

à température ordinaire pendant 48 heures : voici les pertes de poids respectivement enregistrées dans chacun des cas :

TABLEAU III

Surface de membrane (cm^2)	Perte de poids après 24 h. (gr.)	Perte de poids après 48 h. (gr.)
15,9	0,624	1,251
32,15	1,250	2,506
54,4	2,125	4,271

Les courbes des pertes de poids en fonction de la surface d'évaporation sont portées sur la figure 1; on voit que ce sont

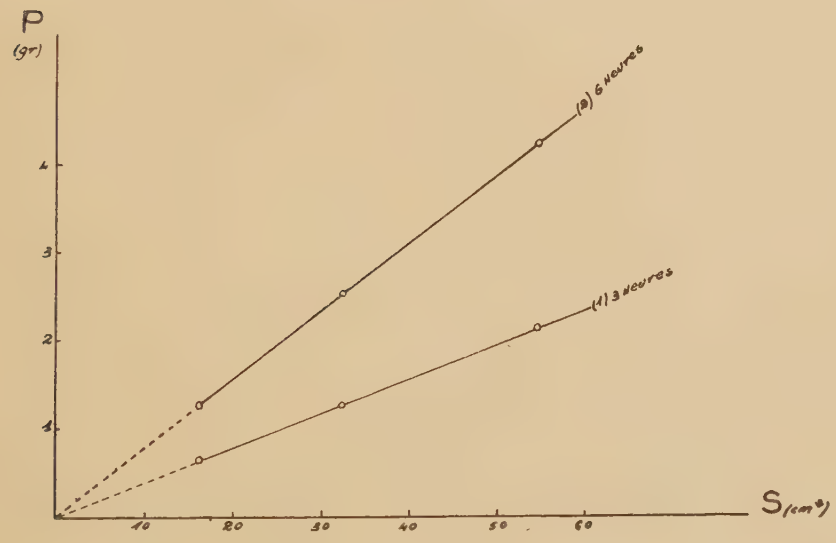


FIG. 1

des droites passant par l'origine : *la vitesse d'évaporation de l'eau à travers la cellulose est proportionnelle, toutes choses égales d'ailleurs, à la surface de la membrane diffusante.* (Figure 1.)

b) *INFLUENCE DE L'EPAISSEUR DE MATIERE TRAVERSEE.* — Ne disposant pas de pellicules d'épaisseur supérieure à 0,02 mm., j'ai étudié l'influence du nombre de pellicules traversées, sur la vitesse de diffusion de l'eau. Quatre cristallisoirs d'une surface de 42,4 cm², contenant de l'eau, ont été recouverts par respectivement une, deux, trois et quatre membranes cellulosiques; abandonnés à l'évaporation, ils ont subi les pertes de poids suivantes :

Tableau IV

Nombre de pellicules	Perte après 2 heures (grs)	Perte après 4 heures (grs)
1	0,1775	0,387
2	0,1415	0,319
3	0,1485	0,323
4	0,140	0,317

En mettant à part la première mesure, on voit que le nombre des pellicules n'a pas sensiblement modifié la vitesse de passage de l'eau. L'anomalie du premier résultat s'explique par l'aération particulière que subit l'unique pellicule, sous l'effet du brassage de l'air ambiant, aération ne pouvant influer dans le cas où plusieurs membranes séparent l'enceinte du milieu extérieur. Pour confirmer cette explication, j'ai repris les mesures précédentes en ayant soin de recouvrir les cristallisoirs d'une feuille de papier filtre très poreux, annulant l'effet de l'aération dans les quatre cas; les valeurs suivantes ont alors été notées pour les pertes de poids respectives :

Tableau V

Nombre de pellicules	Perte après 1 h. 40 m. (grs)	Perte après 10 heures (grs)
1	0,144	1,018
2	0,137	0,945
3	0,132	0,830
4	0,131	0,802

On voit que les pertes de poids ne sont faiblement décroissantes en fonction du nombre de pellicules traversées.

c) *INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.* — Pour étudier l'influence de la température sur la vitesse de passage de l'eau à travers la cellophane, j'ai mesuré les pertes de poids que subissait un cristallisoir rempli d'eau et recouvert d'une pellicule de cellophane, placé dans une étuve, réglée en thermostat pour une température donnée : le tableau suivant résume les valeurs notées dans six expériences, effectuées à des températures allant de 12°5 à 57°. La dernière colonne du tableau contient les valeurs de la pression de vapeur d'eau saturante correspondant à la température de l'expérience :

Tableau VI

Température	Perte après 3 heures (grs)	Perte après 6 heures (grs)	Tension de vapeur d'eau (mm. Hg.)
12°5	0,150	0,292	10,8
17°	0,217	0,448	14,4
26°	0,387	0,767	25,0
35°	0,636	1,271	41,8
49°	1,394	2,802	87,7
57°	2,074	4,183	129,6

Ces pertes sont représentées sur les courbes de la figure 2. On voit qu'elles croissent rapidement en fonction de la tempé-

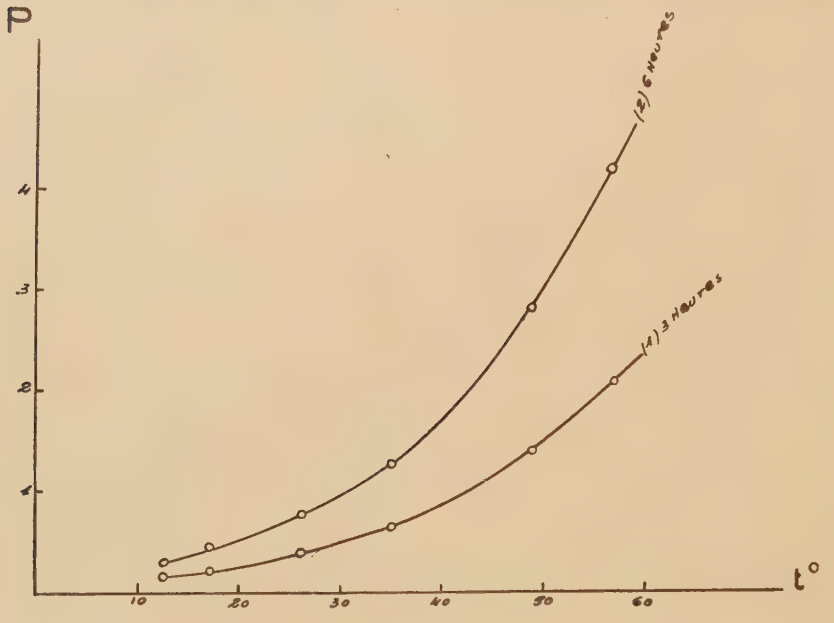


Fig. 2

rature. Les pertes de poids notées en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau dans l'enceinte gazeuse (figure 3) donnent sensiblement des droites coupant l'axe des pressions en un point voisin de l'origine. L'abscisse de ce point indique la pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère au moment de l'expérience (4 à 5 mm. de mercure).

La vitesse de diffusion de la vapeur d'eau à travers la cellophane est sensiblement proportionnelle à la différence des pressions partielles de vapeur d'eau régnant des deux côtés de la membrane.

L'influence de l'état hygrométrique de l'air sur la vitesse d'évaporation n'est guère sensible qu'aux basses températures.

d) *INFLUENCE DE L'AERATION.* — Elle est considérable; le tableau suivant contient les valeurs relevées pour les pertes

de poids de trois cristallisoirs identiques soumis, le premier à l'évaporation sans aération (papier filtre interposé), le

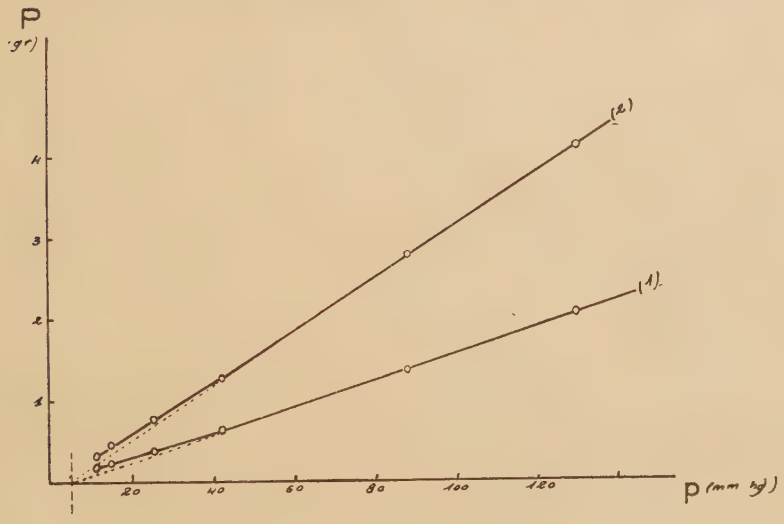


Fig. 3

deuxième à l'évaporation à l'air libre et le troisième à l'action d'un ventilateur : (t = 23°) :

Tableau VII

	Perte après 1 h. (grs)	Perte après 3 h. (grs)
1)	0,182	0,531
2)	0,210	0,625
3)	0,323	0,962

On voit que l'aération peut faire varier facilement du simple au double la vitesse d'évaporation.

Conclusion

La vitesse de diffusion de l'eau à travers la membrane de cellophane est proportionnelle à la surface présentée à l'évaporation, à la différence des pressions partielles de vapeur

d'eau de part et d'autre de la membrane; elle dépend peu de l'épaisseur de substance traversée, mais beaucoup des conditions de renouvellement des gaz au contact de ses deux faces.

En gros, nous retrouvons la loi sur la vitesse d'évaporation de l'eau à l'air libre, l'interposition d'une pellicule abaissant les coefficients de diffusion dans le rapport de 4 à 1 environ.

3. — Méthode générale d'élimination sélective de l'eau des substances volatiles.

Une application immédiate des pellicules cellulosiques, dont nous venons de définir les propriétés, consiste en la séparation de la vapeur d'eau d'un mélange gazeux, et, d'une manière plus générale, l'élimination de l'eau libre de toute substance volatile.

Le procédé consiste à enfermer le corps que l'on désire déshydrater dans une enceinte à parois de cellophane et à établir une différence entre les pressions partielles de vapeurs d'eau à l'intérieur et à l'extérieur de l'enceinte, par exemple, par une élévation de température du système [**14**].

Ce procédé, applicable à toute substance neutre vis-à-vis de la cellulose, permet de réaliser la dessication directe de mélanges aqueux même très volatils.

Applications

a) *ALCOOL ABSOLU.* — Nous avons déjà signalé la possibilité de concentrer des mélanges d'eau et d'alcool par simple évaporation de l'eau à travers la cellophane; il est possible, par ce procédé, de pousser la concentration *jusqu'à dépasser le titre de l'azéotrope :* 50 cm³ d'un alcool titrant 93 % sont introduits dans un cristallisoir d'une surface voisine de 100 cm² recouvert d'une pellicule cellulosique; abandonné dans une étuve à 60°, le mélange titre au bout de 10 heures : 99,0 %. Le volume recueilli en fin d'expérience est de 45,5 cm³, ce qui correspond à un rendement en alcool voisin de 97 %.

b) *CONCENTRATION DES VINS.* — Nous avons pu réaliser sans difficulté la concentration des vins par évaporation sélective de l'eau à travers la cellulose.

La température limite compatible avec la bonne conservation du vin étant comprise entre 30° et 35°, nous avons opéré dans une étuve réglée à 29-30°. Dans ces conditions, nous avons obtenu d'excellents résultats.

Le tableau suivant donne à titre d'exemple, les résultats de trois concentrations opérées sur un vin blanc du GARD (Côteaux de LUBERON) titrant 12°.

TABLEAU VIII

Essai	Durée de traitement	T°	Rapport de concentration	Degré final	Perte en alcool	Remarques
1	22 h.	30°	800/650	14°8	0 %	précipitation de cristaux acide tartrique.
2	46 h.	30°	800/500	18°5	3,6 %	
3	22 h.	29°	800/715	14°1	2,1 %	

Le bac à évaporation avait une surface voisine de 6 dm². Les degrés alcooliques ont été mesurés à l'ébulliomètre MARTIN; l'incertitude sur la mesure est de l'ordre du 1/10e de degré.

Outre les rendements élevés en alcool obtenus dans ce procédé, nous avons noté dans les concentrés une *conservation parfaite de la fraîcheur et du bouquet* du vin initial.

L'acidité du vin augmente également avec la concentration. Toutefois, à partir d'un certain degré alcoolique compris entre 17 et 20°, il se produit au refroidissement une précipitation de cristaux d'acide tartrique, diminuant l'acidité fixe du produit final. Le concentré n° 2 par exemple (18°5), a laissé au refroidissement un important dépôt de tartres.

Cette cristallisation d'un de constituants du vin dans le concentré déshydraté de celui-ci est tout à fait remarquable.

Elle s'explique cependant facilement par la diminution progressive de la solubilité de l'acide tartrique dans des solutions s'enrichissant régulièrement en alcool.

Cette observation pourrait d'ailleurs servir de base pour une méthode générale de cristallisation des composés solubles dans l'eau mais insoluble dans l'alcool ou dans tout autre solvant miscible avec l'eau.

c) *DESSICATION DES FRUITS ET LEGUMES.* — Elle peut également être réalisée très facilement par ce procédé. Comme dans le cas du vin, on note des rendements très élevés en matières volatiles.

Ce procédé a, dès à présent, reçu une application au MAROC, où l'on a construit des serres d'essais en cellophane. Ces serres sont constituées de doubles parois cellulosiques entre lesquelles on réalise une circulation d'air activant la dessication.

4. — Application à d'autres membranes.

Nous avons signalé que de nombreuses substances ayant des propriétés hygrométriques voisines de celles de la cellulose, pouvaient servir à la préparation de membranes sélectivement perméables à la vapeur d'eau.

A titre d'exemple, nous donnons dans le tableau IX, les mesures de diffusion comparées de l'eau et de l'alcool éthylique à travers un papier gélatiné obtenu en trempant un papier filtre ordinaire dans une solution concentrée de gélatine et en le séchant à l'air; les mesures ont été effectuées comme dans les expériences précédentes : T° : 17°5; S = 15,9 cm²).

TABLEAU IX

	Perte après 3 heures (grs)	6 heures (grs)	21 heures	24 heures
eau	0,191	0,364	1,085	1,230
alcool	-0,0055	-0,010	0,001	-0,001
	27 h.	30 h.	45 h.	48 h.
	0,003	0,0015	0,006	0,007

Le tableau suivant donne les résultats des mêmes mesures effectuées avec un papier imbibé de silicate de soude concentré et exposé au durcissement à l'air :

(température : 17°; S = 8,0 cm²).

Tableau X

Substance	Perte après 24 h.	48 h.	73 h.	100 h.
eau	0,613	1,192	1,805	
alcool éthylique	-0,006	0,004	0,006	0,009

On voit que la sélectivité de la diffusion est considérable dans les deux cas; on remarquera les fluctuations de poids des cristallisoirs contenant l'alcool qui sont dues aux variations de l'état hygrométrique de l'air ambiant.

B. — LA MEMBRANE EST EN CONTACT DIRECT AVEC UN LIQUIDE.

Lorsqu'il s'agit de déshydrater un liquide suffisamment pauvre en eau pour qu'il ne provoque pas le gonflement de la membrane, il y a avantage à opérer en phase liquide; la vitesse de passage de l'eau est alors considérablement plus forte; le nombre de moles d'eau en contact par unité de surface de paroi est en effet plus grand dans l'état condensé que dans l'état gazeux.

La teneur en eau maximum tolérée au contact de la cellophane varie suivant le liquide utilisé et la température de l'expérience; en moyenne elle est de 25 à 30 %. Pour les températures élevées, voisines de 100° par exemple, elle peut aller jusqu'à 40 %.

La déshydratation en phase gazeuse décrite plus haut est souvent rendue délicate par suite des condensations sur la face interne de la membrane ainsi que par le problème des joints; d'autre part, les surpressions à l'intérieur de l'enceinte provoquent, souvent des tensions fâcheuses de la pellicule,

diminuant rendement et sélectivité de l'opération. Dans tous ces dispositifs, les températures limites de déshydratation sont assez basses; elles se placent toujours à 20° au moins au-dessous du point d'ébullition du liquide.

En opérant en phase liquide par contre, et à pression atmosphérique (par l'intermédiaire d'un réfrigérant à reflux), on réalise facilement l'élimination sélective de l'eau d'un mélange à l'ébullition.

La membrane est inaltérée jusqu'à 125°; elle peut convenir encore à cette température.

1. — Expérience du sachet de cellophane.

On réalise facilement la concentration des mélanges eau-alcool éthylique en opérant de la manière suivante :

— un sachet de cellophane, hermétiquement fixé au bas d'un réfrigérant ascendant (fig. 4) plonge dans un bain d'air à 90-100°, obtenu par exemple à l'aide d'un réchaud électrique surmonté d'un manchon cylindrique réfractaire. Le joint peut être réalisé par l'intermédiaire de gélatine; on peut également enrouler une bande auxiliaire de cellophane humide autour des plis du sachet; en séchant, elle comprime considérablement le joint et le rend pratiquement hermétique.

Le liquide introduit dans le sachet est amené à une ébullition modérée par un réglage convenable de la température du bain d'air; dans ces conditions l'eau contenue dans le liquide distille à travers la pellicule et le mélange se concentre en alcool.

Une expérience faite sur 100 cc. d'un alcool à 93,0 % a donné les résultats suivants (le titre a été contrôlé par des mesures de densité) :

Tableau XI

Temps (heures)	0	3	6	9
Densité (à 15°)	0,819	0,808	0,797	0,796
Titre (en %)	93,0	96,0	99,0	99,3

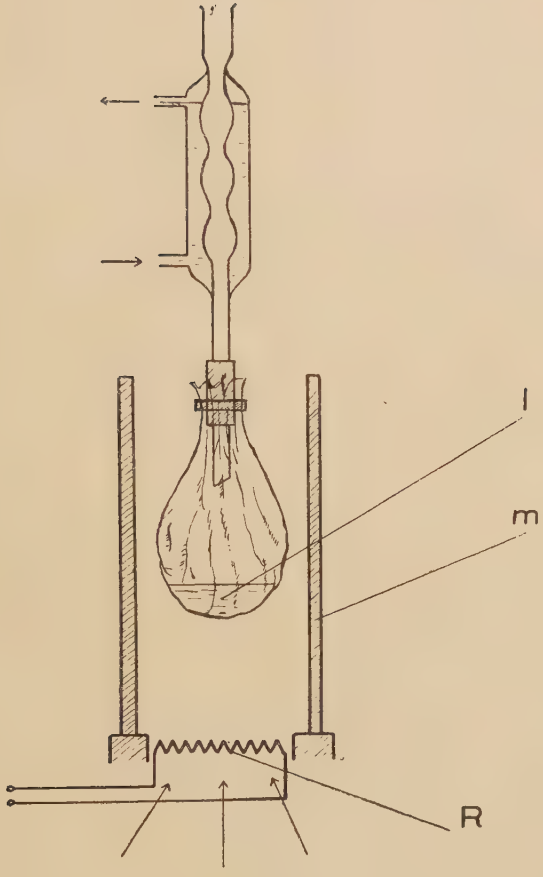


Fig. 4

La courbe (fig. 5) montre que la concentration du mélange tend vers une limite; celle-ci est fixée par le degré hydrométrique du bain d'air; on voit que la concentration azéotropique est dépassée sans discontinuité ni singularité, ce qui démontre clairement le caractère physique de l'azéotrope.

J'ai repris la même expérience sur un mélange d'eau et d'alcool à 93,0 % mais en utilisant un courant de gaz desséché par barbotage dans l'acide sulfurique concentré; la figure 6 schématise l'expérience : le sachet plonge dans un ballon

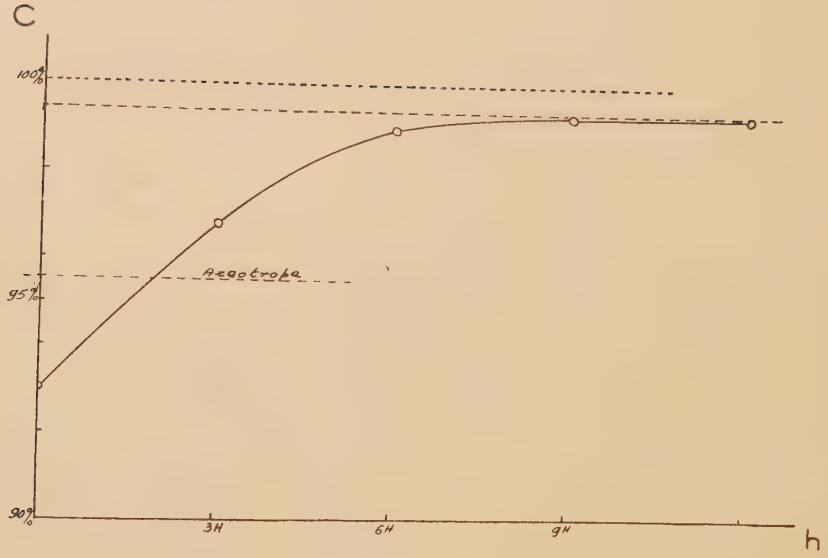


FIG. 5

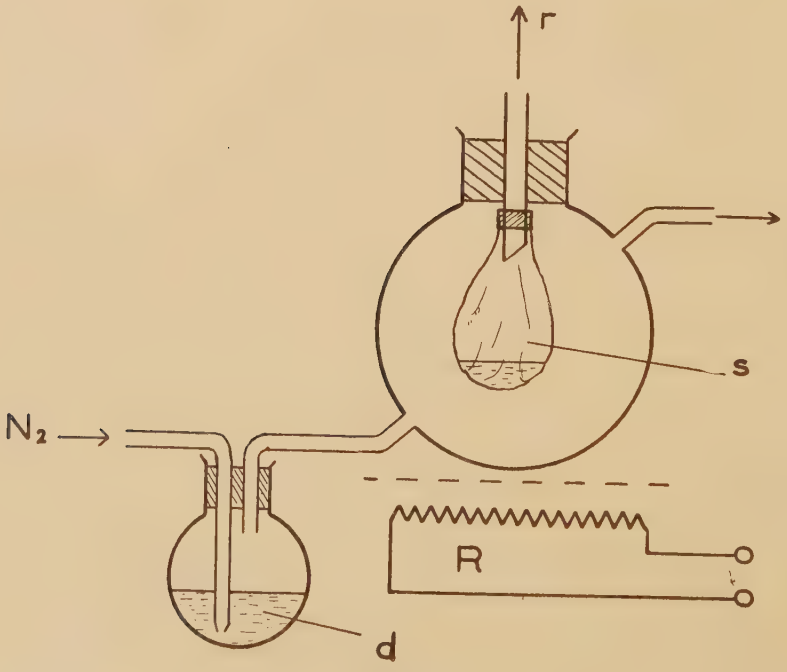


FIG. 6

chauffé à environ 100° dans lequel circule de l'azote anhydre. Dans ces conditions, le titre définitivement atteint était de 99,8 % soit près de 99,9°GL.

Ainsi, la membrane de cellulose constitue, en phase liquide, une excellente paroi semi-perméable à l'eau.

Le processus du passage des molécules d'eau à travers le sachet cellulosique peut être le suivant : sorption par la cellulose de l'eau contenue dans le liquide au contact de la membrane — migration des molécules d'eau au sein du gel hydrocellulosique formé, puis, à la face extérieure de la pellicule, sinérèse et évaporation de l'eau exsudée.

2. — Dispositif modifié.

L'évaluation des vitesses de déshydratation ainsi que du rendement est impossible dans un dispositif tel que celui du sachet cellulosique dans lequel les surfaces de contact entre liquide et membrane sont mal définies. La figure 7 schématise

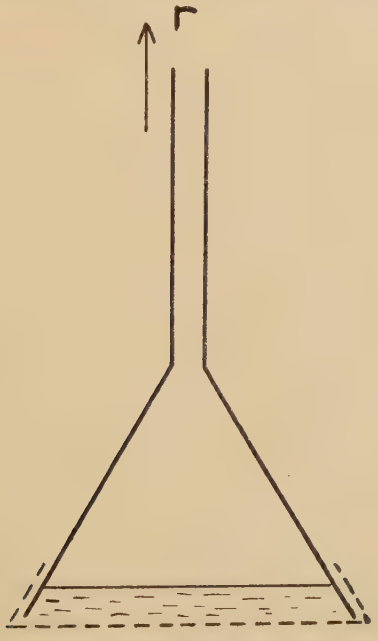


Fig. 7

un dispositif dans lequel ces inconvénients disparaissent : on fixe au bas du réfrigérant ascendant un entonnoir renversé, fermé par une pellicule cellulosique. Les joints sont réalisés comme précédemment. Voici les résultats de deux expériences :

a) *Déshydratation de l'alcool éthylique.* — 40 cm³ d'un alcool à 80,2 % sont introduits dans l'entonnoir. La surface de membrane étant de *35 cm²*, on note d'heure en heure les valeurs suivantes de la densité.

Tableau XII

Heures	0	1	2	3	4	5
Densité (15°)	0,8480	0,8190	0,8030	0,7975	0,7965	0,7960
titre (en %)	80,2	91,3	97,1	99,0	99,0	99,4
azéotrope : 95,5 %						

La figure 8 représente la courbe de déshydratation.

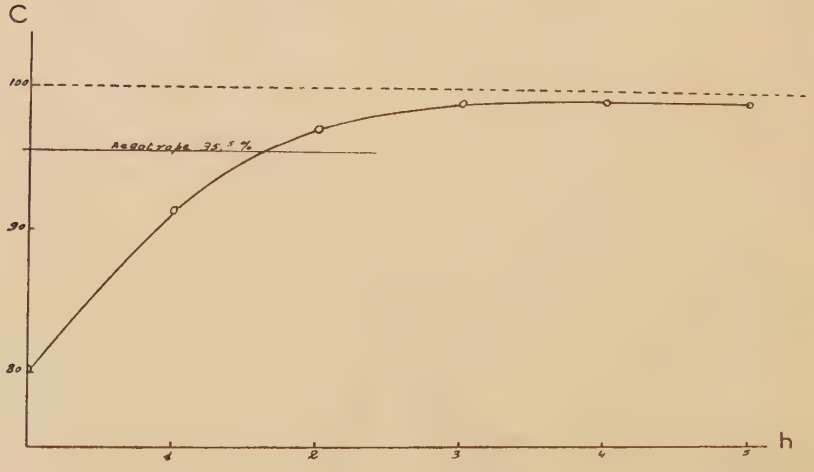


Fig. 8

b) *Déshydratation de l'alcool N-Propylique.* — La même expérience, effectuée sur 40 cc. d'un mélange d'eau et d'alcool propylique normal à 70,0 % a conduit aux valeurs suivantes :

Tableau XIII

Heures	0	1	2 h. 30	3 h. 30	4 h. 30
Densité (15°)	0,873	0,841	0,816	0,811	0,810
titre (en %)	70,0	85,0	96,5	99,2	99,4

azéotrope : 71,7 %

La courbe de déshydratation de ce mélange est portée sur la fig. 9. Dans les deux cas, la concentration azéotropique est dépassée sans difficulté.

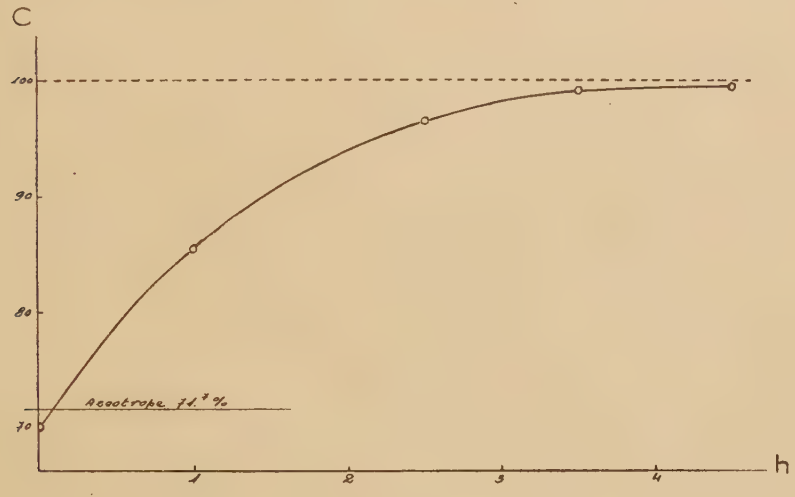


Fig. 9

3. — Vitesse de migration de l'eau.

L'allure des courbes de déshydratation obtenues montre que celle-ci est d'autant plus lente que le liquide à déshydrater est plus pauvre en eau.

Pour déterminer, d'après les expériences précédentes, la loi de ce phénomène, nous supposerons constante la température pendant toute la durée de l'expérience. Nous négligerons d'autre part la pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère ambiante.

Appelons n le poids total d'eau contenu dans le volume V de liquide initialement mis en jeu; soit D_0 la densité initiale du mélange; il est facile de voir qu'à chaque instant, la variable n est liée au titre Θ du mélange par la relation :

$$n = \frac{(100 - \Theta)\ D_0\ V}{\Theta}$$

Si nous admettons la constance de l'aération de la face externe de la membrane, nous pouvons supposer que dans le temps dt, n décroît d'une quantité dn proportionnelle à dt, à la surface totale S de membrane, et à n, poids total d'eau contenue dans le liquide à l'instant t :

$$dn = k\ S\ n\ dt$$

l'intégration de cette équation conduit à :

$$\text{Log } n = k\ S\ t + cte \qquad [1]$$

ou, en introduisant les logarithmes vulgaires :

$$\text{Log } n = k'S\ t + cte \qquad [2]$$

le logarithme de n serait fonction linéaire du temps.

Le tableau suivant contient les valeurs de n et Log n calculées d'après les deux expériences précédentes :

TABLEAU XIV

I. — Mélange eau-éthanol : Do = 0,848 V = 40 cm³
II. — « eau-npropanol : Do = 0,873 V = 40 cm³

	temps (H.)	0	1	2	3	4	5
I	n	8,37	3,23	1,01	0,34	0,24	0,20
	log n	0,92	0,51	0,005	1,53	1,38	1,31
	temps (H.)	0	1	2 h. 30	3 h. 30	4 h. 30	
II	n	15,00	6,18	1,27	0,35	0,21	
	log n	0,176	0,79	0,10	1,54	1,32	

Les figures 10 et 11 représentent respectivement les courbes $n = f(t)$, et log $n = f(t)$. On voit que ces dernières correspondent sensiblement à deux droites parallèles. Les anomalies constatées pour les titres élevés proviennent de l'influence

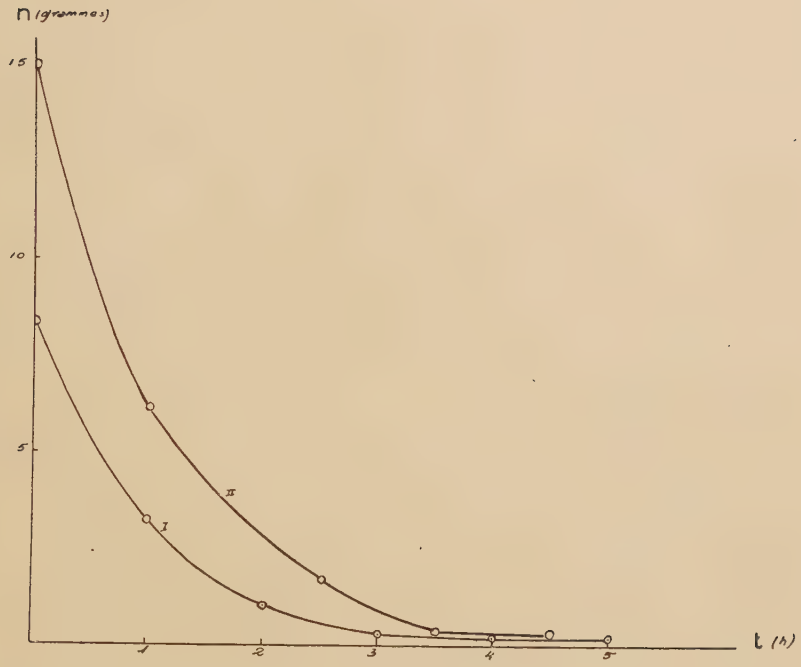


FIG. 10

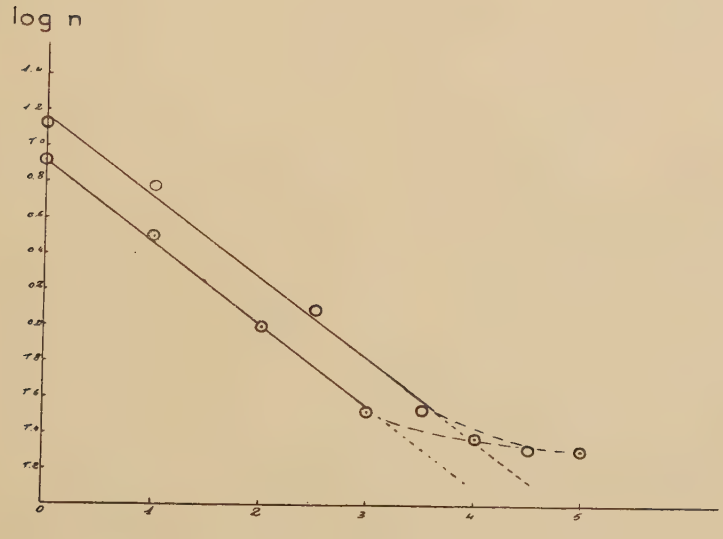


FIG. 11

prépondérante dans ces cas, de la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air ambiant.

Ainsi, à température constante, la concentration en eau du mélange, *décroît sensiblement, suivant une fonction exponentielle du temps.*

4. — Application à la préparation de l'alcool absolu.

Les expériences précédentes permettent de réaliser la concentration de l'alcool jusqu'à dépasser le titre azéotropique. Un tel procédé d'obtention de l'alcool absolu, qui présente l'avantage d'admettre au départ un alcool relativement pauvre, n'a cependant qu'un intérêt théorique; la vitesse de déshydratation est en effet telle qu'il faudrait plus de 20 dm^2 de membrane, pour fabriquer par heure un litre d'alcool à 99,5 %, en partant d'un alcool à 90 %; un débit horaire de 10 hectolitres nécessiterait donc plus de 200 m^2 de pellicule.

En opérant sous pression réduite, il est certain que la vitesse de passage de l'eau à travers la membrane serait considérablement accélérée; le procédé de préparation de l'alcool absolu rappellerait alors la méthode Urbain [8], la membrane de cellophane remplaçant la paroi de porcelaine poreuse utilisée dans ce dernier procédé.

5. — Ébulliomètre à membrane semiperméable.

L'expérience du sachet de cellophane a démontré la possibilité de réaliser la déshydratation continue d'un liquide volatil par distillation sélective de l'eau. La variation de concentration du mélange était décelée par des mesures de densités.

Dans l'expérience suivante, les variations de concentration sont suivies par simple ébulliométrie. On sait, que les points d'ébullition des mélanges aqueux des composés organiques varient en fonction de leur concentration.

La mesure précise du point d'ébullition d'un tel mélange en voie de déshydration doit permettre de mettre directement en évidence cette variation; dans le cas où le mélange présente

un minimum de point d'ébullition (azéotrope) celui-ci doit apparaître sur la courbe T éb.-temps.

L'expérience a été réalisée de la façon suivante :

— un récipient constitué dans sa partie inférieure par une membrane de cellulose, est relié à un réfrigérant à reflux (*figure* 12), il contient le mélange étudié. Un thermomètre de

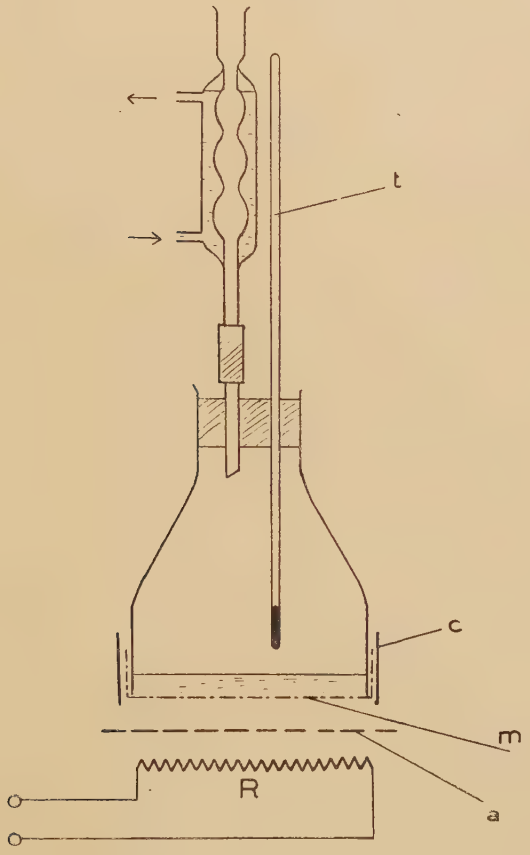


Fig. 12

précision *t* plonge dans l'atmosphère gazeuse de l'enceinte. On amène à l'ébullition le liquide contenu dans le récipient, grâce à un réchaud électrique placé à faible distance de la

membrane; une toile d'amiante sépare la résistance de la membrane.

Par de simples lectures sur le thermomètre, on peut suivre la déshydratation du liquide et tracer la courbe des points d'ébullition en fonction du temps.

Ces expériences, faites sur les alcools éthylique et isopropylique, ont donné les résultats suivants :

a) *MELANGE EAU-ETHANOL.* — Partant de 20 cc. d'un alcool à 90 %, j'ai noté les valeurs suivantes pour la température d'ébullition en fonction du temps :

Tableau XV

Temps (min.)	T éb.	Temps	T éb.
0	78°38	85	07
5	30	95	09
10	24	105	10
17	17	125	78°11
24	10	141	13
30	06	155	15
35	05	167	16
42	04	189	16
51	03	205	17
58	04	223	17
65	05	230	17
73	06		

La pression atmosphérique au moment de l'expérience était de 750 mm. de mercure. Le mélange finalement retiré avait une densité de 0,791 à 20° ; le titre était de 99,6 % d'alcool.

La figure 13 reproduit la courbe des points d'ébullition en fonction du temps; on voit que le minimum correspondant à

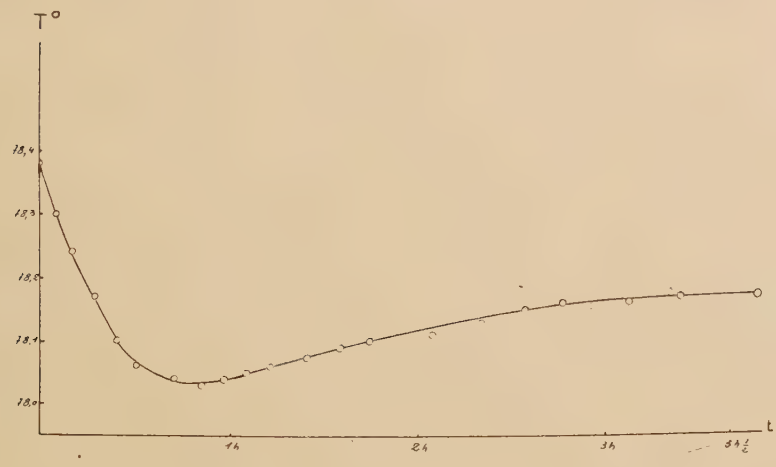


Fig. 13

la composition azéotropique du mélange est facilement dépassé. L'écart entre ce minimum et la température finale d'ébullition est de 0°13, ce qui correspond sensiblement à l'écart théorique.

Cette expérience démontre à nouveau la possibilité d'obtention de l'alcool absolu par la membrane de cellophane.

b) *MELANGE EAU-ISOPROPANOL.* — L'alcool isopropylique donne avec l'eau un azéotrope à 88 % d'alcool. Sa température d'ébullition est voisine de 80°, et présente avec le liquide pur un écart de point d'ébullition de l'ordre de 2°.

Le mélange suivant a été soumis à l'expérience de l'ébulliomètre :

alcool isopropylique : 31,096 grammes
eau : 19,531 «

ce qui correspond à 61,42 % d'alcool.

Les valeurs suivantes ont été notées pour son point d'ébullition :

Tableau XVI

Temps (min.)	T éb.	Temps	T éb.
0	80°86	135	80°44
10	74	152	57
22	56	161	66
30	48	170	75
40	32	180	85
50	25	191	93
61	15	196	97
70	10	207	81°03
81	10	216	12
91	10	228	19
96	14	238	22
115	27	253	30
127	33		

On voit (fig. 14) avec quelle facilité la déshydratation a pu

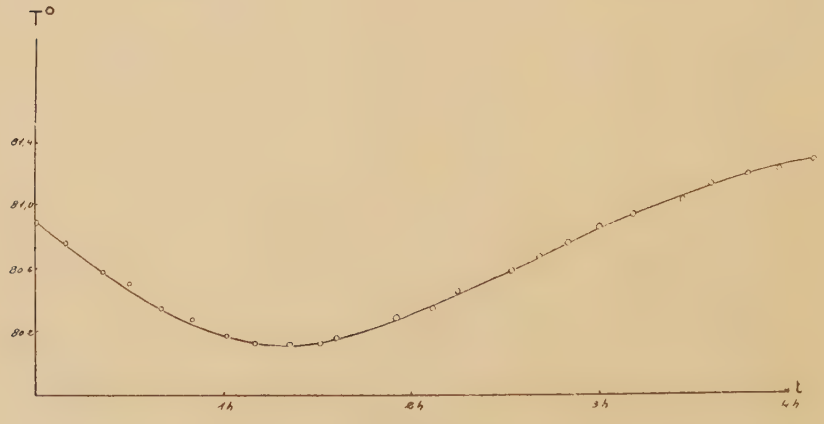


Fig. 14

être suivie dans ce cas. Le mélange final titrait 97,5 % d'alcool; son poids était de 30,6 grs, ce qui représente plus de 98 % du poids d'alcool initialement introduit : le rendement de la déshydratation est donc excellent.

Conclusions.

Grâce à des dispositifs très simples basés sur l'hémiperméabilité à l'eau des pellicules cellulosiques, on obtient avec de bons rendements, la déshydration directe de mélanges très volatiles. Cette méthode est tout à fait générale.

Combinées avec des mesures ébulliométriques, ces mêmes expériences permettent de mettre en évidence, d'une manière particulièrement démonstrative, l'existence de minima de points d'ébullition dans les mélanges aqueux.

Ebullioscope pratique.

La figure 15 schématise un dispositif pratique d'ébullioscope à membrane :

— Une boîte cylindrique T en acier inoxydable, ouverte à sa partie inférieure, est soudée à un réfrigérant ascendant également en acier inoxydable. Sa partie inférieure se termine par une collerette sur laquelle s'adapte une bride de serrage B, constituée d'une grille soudée à l'intérieur d'un anneau métallique. La membrane (m) est fixée entre la grille et la collerette par l'intermédiaire de deux joints en liège.

La photo figure 16 montre l'ensemble de l'ébulliomètre avec son dispositif de chauffage ainsi que le rhéostat de réglage de celui-ci. L'ébulliomètre comporte trois pattes métalliques soudées à son corps. Le thermomètre est fixé par un bouchon en liège sur un tube en acier soudé à la partie supérieure de la boîte.

6. — Applications diverses.

a) *DESHYDRATATION DES EMULSIONS.* — L'élimination de l'eau par paroi semi-perméable convient très bien pour des

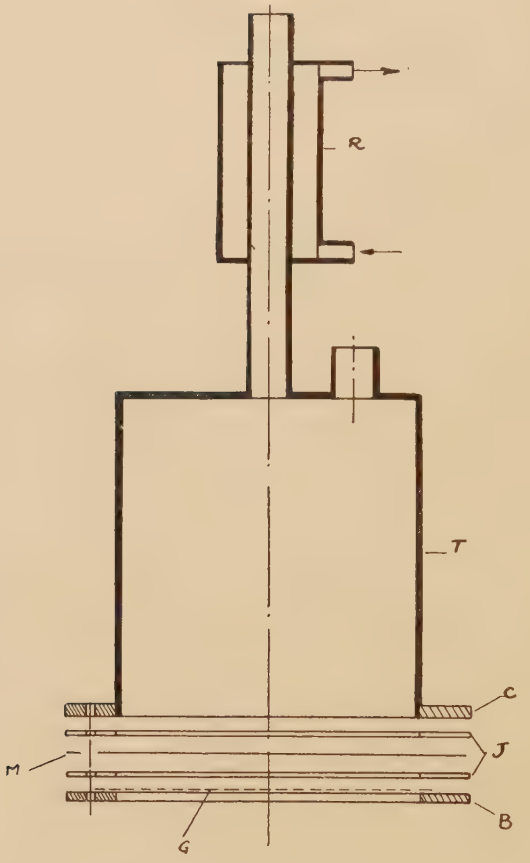


Fig. 15

mélanges hétérogènes dans lesquels l'eau se trouve à l'état de suspension ou d'émulsion. J'ai fait des expériences avec les mélanges suivants :

eau-éther
eau-benzène
eau-trichlorétylène
eau-nitrobenzène.

Le dispositif utilisé était celui schématisé par la figure 7. Dans tous les cas, la déshydratation a été facilement obtenue et avec de bons rendements.

b) *DESHYDRATATION D'UN MELANGE AQUEUX RICHE EN EAU.* — Lorsque le mélange à déshydrater contient une proportion d'eau trop forte pour éviter le gonflement de la

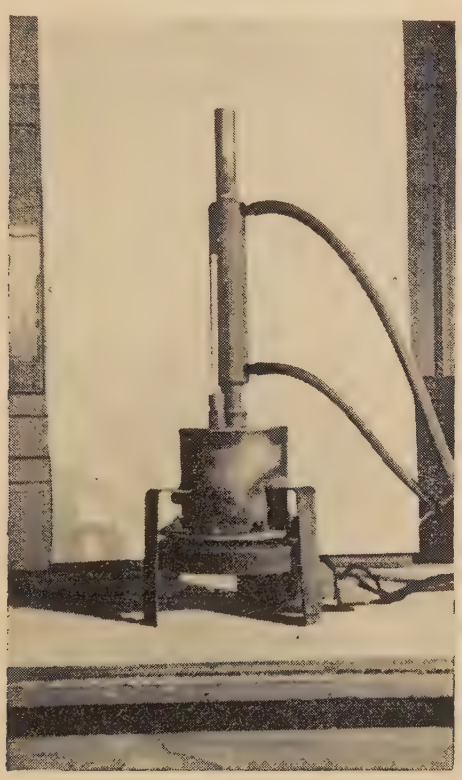


FIG. 16

pellicule, on utilisera en phase liquide un ensemble de deux membranes de cellophane séparées entre elles par une feuille de papier filtre ou de papier parchemin; dans ces conditions, la pellicule en contact avec le liquide étant perméable à tous les gaz solubles dans l'eau, joue pratiquement le rôle de surface libre; la deuxième, par contre, agit en phase gazeuse comme filtre sélectivement perméable à la vapeur d'eau. Ce procédé de déshydratation est tout à fait général; il convient pour un mélange de richesse en eau quelconque.

III. — RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Les pellicules de cellulose régénérée constituent d'excellentes parois semi-perméables à la vapeur d'eau, lorsqu'elles se trouvent dans leur état de gonflement minimum.

L'explication de ce fait est que la cellulose est un produit essentiellement *hygrométrique :* la proportion d'eau qu'elle admet, sans discontinuité, dans sa maille est fonction de l'état hygrométrique de l'atmosphère ambiante.

Placée à la limite de deux phases gazeuses inégalement humide, elle devient le siège d'un déséquilibre hygrométrique, engendrant, par un double processus de sorption et de sinérèse, la migration des molécules d'eau d'une de ses faces vers l'autre jusqu'au rétablissement de l'équilibre hygrométrique entre les deux phases. Le fait que des matières à propriétés hygroscopiques semblables, gélatine ou gel de silice par exemple, présentent également une perméabilité sélective pour la vapeur d'eau, étaye cette manière de voir.

Contrairement aux parois osmotiques habituelles qui sont physiquement poreuses, la membrane de cellulose, de perméabilité capillaire très faible, constitue un filtre de *nature chimique;* elle est étanche aux gaz, mais présente pour la vapeur d'eau une affinité spécifique.

L'évaporation de l'eau à travers la cellophane obéit aux lois ordinaires de l'évaporation d'un liquide : la vitesse de passage de la vapeur d'eau à travers la membrane est proportionnelle à la surface de celle-ci et à la différence des pressions partielles de vapeur d'eau de part et d'autre de la membrane; elle croît avec l'aération et le brassage de l'air au contact de ses faces, mais dépend peu de l'épaisseur de cellulose traversée. La vitesse de migration au sein de la substance est très grande vis-à-vis de la vitesse d'évaporation de l'eau à la surface du liquide.

Ces considérations fixent l'utilisation de la pellicule de cellophane en phase gazeuse. L'élimination de l'eau d'une substance s'obtiendra en enfermant celle-ci dans une enceinte à

parois de cellophane et en la soumettant à l'évaporation; l'augmentation, par chauffage par exemple, de la tension de vapeur d'eau à l'intérieur de l'enceinte, combinée avec une aération de la face extérieure de la membrane, accélèrent la dessication. En opérant dans ces conditions, il est possible de retirer sélectivement l'eau d'un mélange eau-alcool et de pousser ainsi la concentration jusqu'à dépasser le titre azéotropique. Cette méthode est d'un emploi tout à fait général. Elle nous a permis de réaliser en particulier la concentration des vins ainsi que la préparation de l'alcool absolu.

En phase liquide, la vitesse de passage de l'eau est considérablement plus forte qu'en phase gazeuse. Le contact direct d'un liquide avec la pellicule est réalisable lorsque la proportion d'eau dans le mélange à dessécher est inférieure à 30 %; au delà de cette teneur, il y a gonflement de la cellulose; une partie de l'eau se trouve à l'état libre au sein de la matière et les vapeurs solubles dans l'eau traversent la paroi par l'intermédiaire de leurs solutions aqueuses. La paroi *gonflée* perd ses propriétés de perméabilité sélective.

L'obtention de l'alcool absolu par le procédé du *sachet de cellophane* constitue une application particulière de procédé d'élimination de l'eau en phase liquide.

L'ébullioscope à membrane de cellulose réalise d'une manière particulièrement simple, la démonstration de l'existence de minima de points d'ébullition des mélanges eau-alcool.

On peut enfin réaliser en phase liquide la déshydratation directe d'un mélange riche en eau, en fermant l'enceinte par deux feuilles de cellophane espacées par un papier poreux; dans ces conditions, la membrane externe travaille en phase gazeuse, tandis que la première sert de surface libre. Les mêmes dispositifs que ceux décrits plus haut peuvent alors convenir, soit par exemple, un sachet à double membrane, fixé au bas d'un réfrigérant ascendant.

BIBLIOGRAPHIE

1. Grignard (V.). — Précis de Chimie organique (1937) ; p. 504.

2. Trillat (J.-J.). — Les applications des Rayons X. *Les Presses Universitaires de France* (1930) ; p. 192.

3. Olmer (J.-L.). — Le papier et les dérivés de la cellulose. *Les Presses Universitaires de France* (1942) ; p. 107.

4. Gray (R.-C.). — The optical anisotropy of cellulose films. *J. Soc. Chem. Industr. London.* 63 (1944) ; 241.

5. Berry (W.). — Regenerated cellulose film. *The Times Trade and Egn.* 57 (1945) ; 10.

6. Duclaux (J.). — Ultrafiltration. *I. Act. Sc. et Ind.* 988 (1945) ; 52.

7. Larousse. — Grand dictionnaire Universel du XIX^e^ siècle. Paris (1866).

8. Urbain (R. et E.). Cités par Baud (P.). — Traité de Chimie Industrielle II. *Masson et C^ie^* (1942) ; p. 816.

9. Bary (P.). — Le caoutchouc. *Dunod* (1936) ; p. 121.

10. Becquerel (P.). — *Ann. Sc. nat.* 9^e^ série, 5, 1907.

11. Trillat et Matricon. — *Journ. Chim. Phys.* 32 (1935) ; 101.

12. Kiermeyer (F.). — Die Bestimmung von Aromadurchlässig keit von Verpackungsmateriale. *Die chemische Tecknik* (oct. 1943) ; p. 204.

13. Schwob (Y). — Sur une méthode générale de dessication des substances volatiles. Application à la préparation de l'alcool absolu. *Pli. Ac. Sc.* 12156 (1946).

14. Schwob (Y). — B. F. 507.968 (1945).

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 7

I. *Etude théorique* 11

II. *Etude expérimentale :*

A. La membrane est utilisée en phase gazeuse 18

B. La membrane est en contact avec un liquide 29

III. RÉSUMÉ ET CONCLUSION 46

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la dissociation thermique des carbonates rhomboédriques simples et complexes de calcium, magnésium et fer.

Vu et approuvé :
Toulouse, le 30 avril 1949,
Le Doyen de la Faculté des Sciences :
DUPOUY.

Vu et permis d'imprimer :
Toulouse, le 2 mai 1949,
Le Recteur de l'Académie de Toulouse,
Président du Conseil de l'Université :
P. DOTTIN.

Toulouse. — Imprimerie Edouard Privat. — 3619-7-50
PRINTED IN FRANCE.